

BEST AVAILABLE COPY

38/5/1
003956783 WPI Acc No: 84-102327/17
XRAM Acc No: C84-043410

Biocide compsn. comprising low-foaming quat. ammonium salt deriv. contg. methyl and oxyalkyl Gps. attached to nitrogen in addn. to specified alkyl Gps.

Patent Assignee: (BADI) BASF AG

Author (inventor): POMMER E H; KOESTER G; AXEL H; HELFERT H; LORENZ K

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
DE 3238394	A	840419	8417 (Basic)

Priority Data (CC,No,Date): DE 3238394 (821016);

Abstract (Basic): DE 3238394

Compsns. contain cpds. of formula $(R_1R_2N(CH_3)((CH_2CHR_3O)_nH))X$ (I) (where R_1 is 6-12C alkyl or an 8 C/10 C alkyl mixt.; R_2 is 6-9C alkyl, 11-12C alkyl or an 8 C/10 C alkyl mixt.; R_3 is H or CH_3 ; n is 1-5; X is halide, methosulphate or toluene-sulphonate).

Compsns. are used as disinfectant solns., e.g. in food industry, opt. in 0.5-5 wt.% concn.; for disinfecting and preserving drinking water, in petroleum conveyance, swimming baths, cooling plant, air humidifying plant or in paper industry, opt. in 5-100 ppm concn. (I) are low-foaming in aq. soln.; have a wide range of activity against bacterial strains, e.g. Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Proteus vulgaris, Aspergillus niger, Oidium lactis, Candida albicans, etc., and algae; are as active as standard biocides and can be used alternatively to prevent bacterial resistance. @(12pp Dwg.No.0/0)@

File Segment: CPI

Derwent Class: A97; D15; E19; F09; A25; D13;

Int Pat Class: A01N-033/12; C02F-001/50; D21F-001/66

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E18; A12-W12; D04-A02; D09-A01B; D09-B; E10-A22; F05-A02B; F05-A06D

Plasdoc Key Serials: 0013 0203 3002 0207 0209 0231 1279 1592 1606 2000 2014 250? 2673 2701 2733 2769 2798 2839 3309 2857

Polymer Fragment Codes (AM):

101 014 028 039 04- 05- 062 063 147 198 200 231 24& 31- 334 336 398 50& 525 526 546 56& 57- 603 623 624 633 645 657 663 678

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H1 H181 H4 H401 H481 H8 K0 L7 L722 M210 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232 M233 M273 M283 M312 M313 M321 M322 M323 M331 M332 M342 M383 M391 M392 M393 M416 M781 M903 Q220 Q231 Q261 Q324 Q417 R023

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

① Offenlegungsschrift
② DE 3238394 A1

⑦ Aktenzeichen P 32 38 394 0
⑧ Anmeldetag 16. 10. 82
⑨ Offenlegungstag 19 4. 84

⑤ Int. Cl.
A01N 33/12
C 02 F 1/50
D 21 F 1/66

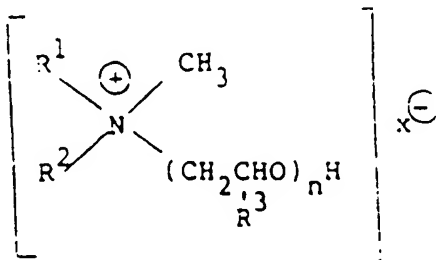
DE 3238394 A1

⑦ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:
Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE,
Koester, Guenther, 6737 Boehl-Iggelheim, DE, Axel,
Hartmut, Dr., 6830 Schwetzingen, DE; Helfert,
Herbert, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Lorenz, Klaus,
Dr., 6520 Worms, DE

⑤ Biocide Zubereitungen, die quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten

Biocide Zubereitungen, enthaltend Verbindungen der
Formel I



in der bedeuten

R¹ = C₆- bis C₁₂-Alkyl

R² = C₆- bis C₉-Alkyl, C₁₁- bis C₁₂-Alkyl, C₈/C₁₀ Alkylgemisch

R³ = H, CH₃

n = 1 bis 5

x = Halogenid, Methosulfat, Toluolsulfonat

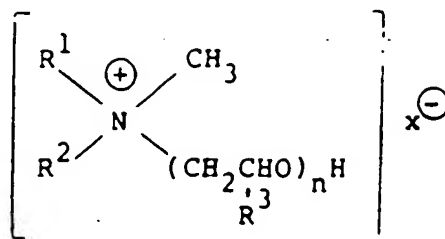
DE 3238394 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 1050, 36193

Patentansprüche

1. Biocide Zubereitungen, enthaltend Verbindungen der Formel I



in der bedeuten:

R^1 = C₆- bis C₁₂-Alkyl

R^2 = C₆- bis C₉-Alkyl, C₁₁- bis C₁₂-Alkyl,
C₈/C₁₀-Alkylgemisch

R^3 = H, CH₃

n = 1 bis 5

x^- = Halogenid, Methosulfat, Toluolsulfonat.

2. Biocide Zubereitungen nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethyammoniumsalze.
3. Biocide Zubereitungen nach Ansprüchen 1 oder 2 enthaltend - bezogen auf die Summe der Verbindungen der Formel I und der Salze - 20 bis 40 Gew.-% an den Tri-alkylmethyammoniumsalzen.

10.10.82

3233384

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 13. 3. 1982

Biozide Zubereitungen, die quaternäre Ammoniumverbindungen
enthalten

Der Einsatz biocid wirkender Substanzen spielt besonders zur Desinfektion und Konservierung des Wassers von Luftbe-
feuchtungssystemen, in Kühlwasserkreisläufen sowie in
Präparaten, die zur Desinfektion im Lebensmittelbereich
geeignet sind, eine entscheidende Rolle.

Hierbei sind einige Voraussetzungen wichtig.

Durch die Ausbildung resistenter Mikrobenstämme und die natürliche Selektion ist es erforderlich, immer neue Mittel und Mittelkombinationen bereitzustellen, welche die zum Teil bewährten älteren Produkte in ihrer Wirkung übertreffen oder ergänzen. Ihre Bereitstellung ermöglicht den Austausch vorhandener Biocide und vermindert dadurch die Ausbildung resistenter Stämme.

Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die notwendige Schaumarmut biocider Formulierungen. Gerade in der Lebensmittelindustrie (Reinigungsmittel) und auch in anderen technischen Bereichen wie Kühlwasserkreisläufen wirkt Schaum bekanntlich überaus störend. Diese Probleme sind bisher in ihrer Gesamtheit noch nicht befriedigend gelöst worden; entweder waren an sich schon schaumarme Biocide in ihrer Wirksamkeit noch nicht befriedigend, oder waren toxisch, was hinsichtlich der Entsorgung Schwierigkeiten machte.

Aus der DE-AS 25 31 031 sind schaumarme Biocide auf Imidazolinbasis schon bekannt, jedoch sind diese Verbindungen infolge ihres komplizierten chemischen Aufbaus teurer in ihrer Herstellung, und außerdem reichen sie im Hinblick auf die obenerwähnte Möglichkeit der Bildung resistenter

15 10 00

3236394

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 1. 1. 1977

- 4 -

5 R^2 steht für eine C_6 - bis C_9 -Alkylgruppe, eine C_8/C_{10} -Mischalkylgruppe, C_{11} - bis C_{12} -Alkylgruppe oder Gemische davon. Einzelne Alkylgruppen sind hier ebenfalls die Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Undecyl-Dodecylgruppe oder Gemische. Von technisch besonderem Interesse ist auch hier die C_8/C_{10} -Mischalkylgruppe.

10 R^3 steht für Wasserstoff oder Methyl und n für 1 bis 5. Falls n 1, kann R^3 auch wechselnd für Wasserstoff oder Methyl stehen.

15 X^- bedeutet ein Anion, und zwar im erfindungsgemäßen Sinne Halogenid, wie Chlorid oder Bromid, Methosulfat oder Toluolsulfonat.

Es handelt sich um quaternäre Ammoniumverbindungen, die alle zwingend am Stickstoff eine Methylgruppe und eine definitionsgemäße Oxalkylgruppe tragen.

20 Die Di-n-decylverbindung dieser Definition, wobei $R^3 = H$ und n = 1 bedeutet, ist aus der DE-OS 1 543 024 bekannt und ist dort als fungicides oder baktericides Mittel beschrieben. Hinsichtlich ihrer Anwendung werden nur pharmazeutische Zubereitungen genannt, und hinsichtlich Schaumarmut, was auch eine Verwendung in den anderen obengenannten Bereichen erlauben könnte, ist aber nichts angegeben.

Die Herstellung der Verbindungen ist einfach und kann nach mehreren an sich bekannten Methoden erfolgen.

30 So kann man beispielsweise, wenn n = 1 betragen soll ein Amin der Formel II

35

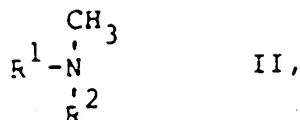
15 10 82

3238394

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -
- 5 -

C. Z. 1982 36117



- 5 in der R^1 und R^2 gemäß Formel I definiert sind, mit Ethylen- oder 2-Propylenchlorhydrin umsetzen, wobei das quaternäre Salz entsteht.

10 Man kann aber auch, und dies ist im Sinne der Erfindung die allgemeine und auch wirtschaftlichere Methode, ein sekundäres Amin der Formel III



- 15 in der R^1 und R^2 die Bedeutung gemäß Formel I haben, zunächst mit 1 bis 5 Mol Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid alkoxylieren und anschließend methylieren, was im Sinne der obengenannten Definition für das Anion X^- mit Methyl-
- 20 halogenid, vorzugsweise -chlorid oder -bromid, Dimethylsulfat oder Methyltoluolsulfonat erfolgen kann. Bevorzugte Verbindungen bzw. Verbindungsgemische stellen z.B. Dioctylmethylhydroxyethyl-, Dinonylmethylhydroxyethyl und
- 25 Di- C_8/C_{10} -alkylmethylhydroxyethylammoniumchlorid, -bromid oder -methosulfat dar.

Die Verbindungen der Formel I wirken für sich allein schon als ausgezeichnete schaumarme biocid wirkende Verbindungen.

30 Eine bedeutende Steigerung der Wirkung diese Verbindungen enthaltender biocider Zubereitungen erzielt man, wenn man

- nehmen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethyllummoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Verbindungen der Formel I und der Trialkylmethyllummoniumsalze - zusetzt. Von diesen letztgenannten Salzen sind wiederum Mischungen besonders wirksam, vor allem die Tri-C₈/C₁₀-alkylmethyllummoniumsalze. Gegenionen dieser Ammoniumverbindungen sind ebenfalls z.B. Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Toluolsulfonat.
- Ein derartiges Mischsystem ist besonders schaumarm und ist auch hinsichtlich seiner biociden Wirkung in allen möglichen technischen Bereichen anderen bekannten Systemen z.T. stark überlegen.
- Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen und auch die bevorzugt zugemischten Ammoniumsalze sind wasserlöslich und lassen sich deshalb in üblicher Weise konfektionieren. Unter Konfektionieren versteht man dabei die Herstellung von wäßrigen anwendungsgerechten Lösungen der Verbindungen in konzentrierter oder anwendungstypischer Konzentration. Die Konfektionierung umfaßt dabei auch die Einstellung eines bestimmten, dem Anwendungszweck entsprechenden pH-Wertes, eventuell die Zugabe von kationischen oder nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen - vor allem, wenn sie in Reinigungsmitteln Verwendung finden -, gegebenenfalls die Färbung und/oder Parfümierung der Zubereitung. Eine andere Art der Konfektionierung besteht in der Herstellung eines trockenen Produkts, indem die kristalline Reinsubstanz gegebenenfalls vermischt mit insbesondere anorganischen Trägerstoffen, Gerüststoffsubstanzen, wie Phosphaten, oder Alumosilikaten, verwendet wird, wobei diese auch in übliche pulverförmige Reiniger eingearbeitet werden kann. Auch die Auflösung der Wirksubstanzen in niedrig siedenden Lösungsmitteln oder die Versprühung der Wirksubstanzlösungen durch Treibgase, wie

10 10 80

3238394

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 7.

C. Z. 2050/30198

CO₂ oder aufgepreßten Stickstoff ist möglich. Solche Zubereitungen werden als Aerosole auf den Markt gebracht. Wenn die Wirkstoffe in Reinigungsmitteln eingesetzt werden, kommen sie zusammen mit nichtionischen oder sonstigen kationischen Tensiden zur Anwendung. Derartige Tenside sind z.B. C₈- bis C₂₀-Alkoholalkoxylate mit 5 bis 20 Alkylenoxidgruppen, C₈- bis C₁₂-alkylphenoethoxylate mit 5 bis 10 Alkylenoxidgruppen oder Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids. Als kationische Tenside können beispielsweise Pyridinumverbindungen wie Cetylpyridiniumchlorid zur Anwendung gelangen.

Der für die Anwendung optimale pH-Wert liegt im schwach sauren bis alkalischen Bereich und erstreckt sich etwa von 3,5 bis 9. Zum Einstellen des pH-Wertes - etwa bei der Flaschenwäsche oder der Reinigung von Lebensmittelbehältern, Fässern etc. - verwendet man schwache organische Säuren, wie Essigsäure, Citronensäure oder Milchsäure.

Die erfindungsgemäß in den Zubereitungen enthaltenen Verbindungen sind gegen eine große Zahl von Mikroorganismen wirksam, und es seien beispielhaft Staphylococcus aureus, Escherichia coli, klebsiella pneumonia, Citrobacter freundii, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Xanthomokas malvacearum, Erwinia carotovora, Erwinia amylovora, Desulfovibrio desulfuricus, Streptovorticillium rubroreticuli, Aspergillus niger, Aspergillus versicolor, Penicillium famiculosum, Paecilomyces variotii, Trichoderma viride, chaetonicum globosum, Candida albicans, Geotrichum candidans, Monilia sitophila, Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris und Nostoc muscorium angegeben.

15. 10. 80

3238394

BASF Aktiengesellschaft

- 7 - 8 -

O.Z. 10. 11. 80

Als übliche Anwendungskonzentrationen wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,01 bis 1 % an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 100 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten ca. 0,5 bis 5 Gew.-% an Wirkstoff. Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikroziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise
2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol,
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-äthyl]-1H-imidazol,
2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril,
Methylenbisthiocyanat,
Tributylzinnoxid,
Mercaptobenzthiazol,
Benzisothiazolon und seine Alkalisalze,
Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids,
2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol,
2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on,
Trihydroxymethyl-nitro-methan,
Glutardialdehyd,
Chloracetamid.

Als Vergleichsmittel wurde das aus Applied Microbiology, 14, 308, 1966, Seite 313, bekannte Tri-(octyl-decyl)-methyl-ammoniumchlorid (Verbindung Nr. 4543) verwendet.

In den nun folgenden Beispielen werden die bioziden Eigenschaften der Wirkstoffe gezeigt.

10.10.50

3238394

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 9 -

C. Z. 1050 3e 10e

Beispiel 1

Zur Ermittlung der Wirksamkeit der neuen Verbindungen gegenüber Bakterien werden zu je 5 ml steigender Verdünnungen der Wirkstoffe 5 ml doppelt konzentrierter Nährbouillon in sterile Reagenzgläser gegeben und vermischt. Durch Zugabe von einem Tropfen einer 1:10 verdünnten 16 Stunden alten Bouillon-Kultur der Bakterien-Arten Staphylococcus aureus bzw. Escherichia coli oder Proteus vulgaris werden dann die Röhrchen beimpft und 24 Stunden bei 37°C bebrütet. Nach dieser Zeit werden Proben aus den Röhrchen auf Bakteriennährböden übertragen und diese ebenfalls 24 Stunden lang bei 37°C bebrütet. Diejenige Verdünnungsstufe, bei welcher nach dem Übertragen einer Probe auf den Nährboden keine Bakterienentwicklung mehr erfolgt, wird als Abtötungswert angegeben.

Wirkstoff	Wirkstoffmenge in der Nährbouillon		
	Teile pro Million	Teile	Nährbouillon
	Staphylococcus aureus	Escherichia coli	Proteus vulgaris
70:30			
	x	x	x
Di/Tri-C _{8/10} H _{17/21} -hydroxyethyl-methylammoniumchlorid	12,5	25	25
Vergleichsmittel	50	250	50

Beispiel 2

Zur Prüfung der Wirksamkeit gegenüber Pilzen werden die Wirkstoffe einer für das Wachstum der Pilze *Aspergillus niger*, *Oidium lactis* bzw. *Candida albicans* in Mengen von 100, 50, 25, 12, 6 und 3 Gewichtsteilen pro Million Teile Nährlösung zugesetzt. Jeweils 10 ml Nährlösungs-Wirkstoffgemisch werden in sterile Reagenzgläser gegeben und mit einem Tropfen einer Sporensuspension beimpft, die 10^6 Konidien bzw. Zellen enthält. Nach 120-stündiger Bebrütung werden aus denjenigen Röhrchen, die kein sichtbares Pilzwachstum zeigen, Proben entnommen und auf Pilznährböden übertragen. In der Tabelle wird die Verdünnungsstufe angegeben, bei welcher nach dem Übertragen einer Probe auf den Nährboden kein Wachstum der Pilze mehr erfolgt.

Wirkstoff	Wirkstoffmenge in der Nährlösung Teile pro Million Nährlösung		
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Oidium lactis</i>	<i>Candida albicans</i>
Di/Tri- $C_{8/10}H_{17/21}$ hydroxyethyl-methylammoniumchlorid	x 25	x 50	x 25
Vergleichsmittel	50	250	25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)